

Heat-sensitive recording material

Patent Number: ☐ US6017672
Publication date: 2000-01-25
Inventor(s): ARAI YOSHIMITSU (JP); NOMURA KIMIATSU (JP); YUMOTO MASATOSHI (JP)
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP)
Requested Patent: ☐ JP11078232
Application Number: US19980145345 19980901
Priority Number(s): JP19970237233 19970902
IPC Classification: G03F7/016
EC Classification: G03C1/54, G03C1/00M
Equivalents:

Abstract

A heat-sensitive recording material having formed on a support a heat-sensitive recording layer containing a diazonium salt and a coupling component, wherein the diazonium salt is a compound represented by the following formula (1): wherein R1 represents an alkyl group or an aryl group; R2, R3, R4 and R5 each independently represents a hydrogen atom or an alkyl group, at least one of R2, R3, R4, and R5 represents an alkyl group, and R2 and R3, or R4 and R5, or R1 and R3, or R1 and R4, may combine with each other to form a ring; and X- represents an anion.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-78232

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/18

1 0 1 S

5/28

1 1 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平9-237233

(22) 出願日 平成 9 年(1997) 9 月 2 日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 新居 欣三

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 湯本 眞敏

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 野村 公篤

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外 4 名)

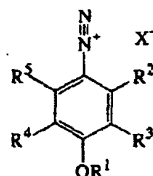
(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 発色画像の発色濃度が十分高く、生保存性が良好であり、かつ、蛍光灯などに代表される光源が有する 350 mm 付近より長波長な光に対して安定な感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、ジアゾニウム塩及びカップリング成分を含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該ジアゾニウム塩が一般式 (1) で表される化合物である。

【化 1】



一般式 (1)

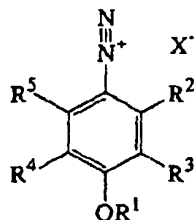
式中、R¹ は、アルキル基またはアリール基を表す。R²、R³、R⁴ および R⁵ は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表し、かつ、R²、R³、R⁴ およ

び R⁵ の少なくとも一つはアルキル基を表す。R² と R³ あるいは R⁴ と R⁵ あるいは R¹ と R³ あるいは R¹ と R⁴ は互いに結合して環を形成してもよい。X⁻ は陰イオンを表す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、ジアゾニウム塩及びカップリング成分を含む感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該ジアゾニウム塩が下記一般式 (1) で表される化合物であることを特徴とする感熱記録材料。

【化 1】

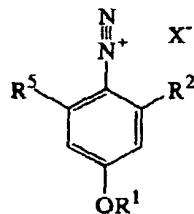


一般式 (1)

(式中、R¹ は、アルキル基またはアリール基を表す。R²、R³、R⁴ および R⁵ は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表し、かつ、R²、R³、R⁴ および R⁵ の少なくとも一つはアルキル基を表す。R² と R³ あるいは R⁴ と R⁵ あるいは R¹ と R³ あるいは R¹ と R⁴ は互いに結合して環を形成してもよい。X⁻ は陰イオンを表す。)

【請求項 2】 前記ジアゾニウム塩が下記一般式 (2) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の感熱記録材料。

【化 2】



一般式 (2)

(式中、R¹ は、アルキル基またはアリール基を表す。R²、R⁵ は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表し、かつ、R² および R⁵ の少なくとも一つはアルキル基を表す。X⁻ は陰イオンを表す。)

【請求項 3】 前記カップリング成分が下記一般式 (3) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の感熱記録材料。

【化 3】



一般式 (3)

(式中、E¹、E² はそれぞれ独立に電子吸引性基を表す。)

【請求項 4】 前記ジアゾニウム塩がマイクロカプセル

中に含有されていることを特徴とする請求項 1 から 3 までのいずれか一項に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ジアゾニウム塩とカップリング成分とを発色成分として用いる感熱記録材料に関し、特に蛍光灯などに代表される光源が有する 350 nm 付近より長波長な光に対して安定であり、かつ、生保存性及び熱記録時の発色濃度の良好な感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ジアゾニウム塩は非常に化学的活性の高い化合物であり、フェノール誘導体や活性メチレン基を有する、所謂カップリング成分と呼ばれる化合物と反応して容易にアゾ染料を形成すると共に、感光性をも有し、光照射によって分解し、その活性を失う。そこで、ジアゾニウム塩は、ジアゾコピーに代表される光記録材料として古くから利用されている (日本写真学会編「写真工学の基礎—非銀塩写真編—」コロナ社 (1982) P 89~P 117、P 182~P 201 参照)。

【0003】更に、光によって分解し活性を失う性質を利用して、最近では画像の定着が要求される記録材料にも応用され、代表的なものとして、ジアゾニウム塩とカップリング成分を含む記録層を設けた記録材料を画像信号に従って加熱して反応させて画像を形成させた後、光照射して画像を定着する、所謂光定着型感熱記録材料が提案されている (佐藤弘次ら 画像電子学会誌 第 11 巻 第 4 号 (1982) P 290~296 など)。

【0004】しかしながら、ジアゾニウム塩を発色要素として用いたこれらの記録材料は、ジアゾニウム塩の化学的活性が非常に高く、暗所であってもジアゾニウム塩が徐々に熱分解してその反応性を失うので、記録材料としてのシェルフライフが短いという欠点があった。

【0005】このようなジアゾニウム塩の不安定さを改善する手段としては様々な方法が提案されているが、最も有効な手段の一つとして、ジアゾニウム塩をマイクロカプセル中に内包させる方法がある。このようにジアゾニウム塩をマイクロカプセル化することにより、ジアゾニウム塩は水や塩基といった分解を促進させるものから隔離されるので、その分解は著しく抑制され、これを用いた記録材料のシェルフライフも飛躍的に向上する (宇佐美智正ら 電子写真学会誌 第 26 巻 第 2 号 (1987) P 115~125)。

【0006】ジアゾニウム塩をマイクロカプセル中に内包させる一般的な方法は、疎水性溶媒にジアゾニウム塩を溶解させ (油相)、これを水溶性高分子を溶解した水溶液中 (水相) に加えてホモジナイザー等で乳化分散すると共に、マイクロカプセルの壁材となるモノマーあるいはプレポリマーを油相側または水相側の何れかあるいは両方に添加しておくことにより、油相と水相の界面で

重合反応を生じさせ、あるいは、ポリマーを析出させることにより高分子化合物の壁を形成させ、マイクロカプセルとする方法である。

【0007】これらの方法は、例えば近藤朝士著、「マイクロカプセル」日刊工業新聞社（1970年発行）、近藤 保ら著、「マイクロカプセル」三共出版（1977年発行）などに詳しい。

【0008】形成されるマイクロカプセル壁としては、架橋ゼラチン、アルギン酸塩、セルロース類、ウレア樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ナイロン樹脂など様々なものが使用可能である。

【0009】ウレア樹脂やウレタン樹脂のようにガラス転移温度を有し、そのガラス転移温度が室温よりやや高い壁を有するマイクロカプセルの場合には、室温におけるカプセル壁は物質非透過性を示す一方、ガラス転移温度以上では物質透過性を示すため、熱応答性マイクロカプセルと呼ばれ、感熱記録材料に有用である。

【0010】即ち、支持体上に、ジアゾニウム塩を含有した熱応答性マイクロカプセルとカップリング成分及び塩基を含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料により、ジアゾニウム塩を長期間安定に保持させることができると共に、加熱により容易に発色画像を形成させることができる上、光照射により画像を定着することも可能となる。上述したようにジアゾニウム塩のマイクロカプセル化により、感熱記録材料としての安定性を飛躍的に向上させることが可能である。

【0011】しかしながら、ジアゾニウム塩自体が化学的に不安定な場合は、このようにジアゾニウム塩をマイクロカプセル化しても、感熱記録材料としての安定性を向上させるには限度がある。感熱記録材料の安定性向上のためにはジアゾニウム塩自身の安定性向上も重要である。従来のジアゾニウム塩を使用した感熱記録材料は熱印画したのち、ジアゾニウム塩の吸収波長の光を照射することにより、ジアゾニウム塩を光分解してカップリング成分との反応性を失わせるといった、所謂定着を行うものであった。したがって感熱記録材料を明所に長時間放置すると、ジアゾニウム塩の光分解が進む結果、保存後の発色濃度が低下し易いなどの問題点があった。特に、互いに発色色相の異なるジアゾニウム塩を含む感熱記録層を積層し、多色の感熱記録材料とする場合には、上層のジアゾニウム塩の光定着を行う際に、下層の未発色のジアゾニウム塩が光分解してしまうという問題があった。

【0012】

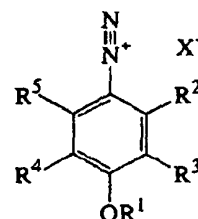
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、蛍光灯などに代表される光源が有する350nm付近より長波長な光に対して安定なジアゾニウム塩を使用し、350nm付近より長波長な光に対して安定であり、発色画像の発色濃度が十分高く、しかも生保存性が良好である感熱記録材料を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ジアゾニウム塩の光分解性に着目して鋭意検討を重ね、下記のジアゾニウム塩が350nm付近より長波長な光に対して安定であり、発色画像の発色濃度が十分高く、生保存性に優れることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の感熱記録材料は、支持体上に、ジアゾニウム塩及びカップリング成分を含む感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該ジアゾニウム塩が下記一般式（1）で表される化合物であることを特徴とする。

【0014】

【化4】



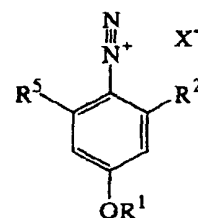
一般式（1）

【0015】（式中、R¹ は、アルキル基またはアリール基を表す。R²、R³、R⁴ および R⁵ は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表し、かつ、R²、R³、R⁴ および R⁵ の少なくとも一つはアルキル基を表す。R² と R³ あるいは R⁴ と R⁵ あるいは R¹ と R³ あるいは R¹ と R⁴ は互いに結合して環を形成してもよい。X⁻ は陰イオンを表す。）

上記一般式（1）で表されるジアゾニウム塩の中でも特に下記一般式（2）で表される化合物が好ましい。

【0016】

【化5】



一般式（2）

【0017】（式中、R¹ は、アルキル基またはアリール基を表す。R²、R⁵ は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表し、かつ、R² および R⁵ の少なくとも一つはアルキル基を表す。X⁻ は陰イオンを表す。）

【0018】本発明においては、カップリング成分が下記一般式（3）で表される化合物が好ましい。

【0019】

【化6】



一般式 (3)

【0020】(式中、 E^1 、 E^2 はそれぞれ独立に電子吸引性基を表す。)

【0021】更に、上記のジアゾニウム塩は、マイクロカプセル中に含有されていることが好ましい。本発明の一般式(1)または(2)で表されるジアゾニウム塩は、その最大吸収波長を350nmよりも短波長側に有するものである。このため、通常よく用いられる波長350nmより長波長の定着光によっては実質的に定着されることがなく、明室での取扱性にも優れている。本発明によれば、発色画像の発色濃度が極めて高く、かつ、堅牢な画像を得ることができ、使用前の熱および光に対する保存安定性に優れた感熱記録材料が提供される。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のジアゾニウム塩は、前記一般式(1)、または(2)で表される。

【0023】式中、 R^1 は、アルキル基またはアリール基を表す。アルキル基は、無置換でも、置換基を有していてもよく、その置換基としては例えば、ハロゲン原子、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、アルキルスルフェニル基、アリールスルフェニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルボキシ基、スルホン酸基、アシル基、ヘテロ環基が好ましい。この中でも、特に、ハロゲン原子、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基が好ましい。また、アルキル基としては、炭素原子数1~30のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ベンジル基、アリル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、2-フェノキシエチル基、2-(4-メトキシフェノキシ)エチル基、2-シアノエチル基、エトキシカルボニルメチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、N、N-ジブチルカルバモイルメチル基等が挙げられる。

【0024】アリール基は、無置換でも、置換基を有していてもよく、その置換基としては例えば、ハロゲン原子、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、アルキルスルフェニル基、アリールスルフェニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキル

スルホニル基、アリールスルホニル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルボキシ基、スルホン酸基、アシル基、ヘテロ環基が好ましい。この中でも、特に、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、カルバモイル基が好ましい。また、アリール基としては、炭素原子数6~30のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、4-メトキシフェニル基、4-クロロフェニル基が挙げられる。

【0025】式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表し、かつ、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 の少なくとも一つはアルキル基を表す。ジアゾニウム塩の熱安定性の点で、 R^3 および R^4 が水素原子を表し、かつ、 R^2 および R^5 の少なくとも一つが、アルキル基を表すことが好ましい。アルキル基は、無置換でも、置換基を有していてもよく、その置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、アルキルスルフェニル基、アリールスルフェニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルボキシ基、スルホン酸基、アシル基、ヘテロ環基が好ましい。この中でも、特に、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基が好ましい。また、アルキル基としては、炭素原子数1~30のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ベンジル基、アリル基、フェニルスルホニルメチル基、シアノメチル基等が挙げられる。この中でも、特に、メチル基、エチル基、プロピル基、アリル基が好ましい。

【0026】 R^2 と R^3 あるいは R^4 と R^5 あるいは R^1 と R^3 あるいは R^1 と R^4 は互いに結合して環を形成していてもよく、環を形成する場合、5員環あるいは6員環を形成することが好ましい。

【0027】 X^- で表される陰イオンは、無機陰イオンとしてはヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオン、塩化物イオン、硫酸イオンが好ましく、ヘキサフルオロリン酸イオンが特に好ましい。有機陰イオンとしてはポリフルオロアルキルカルボン酸イオン、ポリフルオロアルキルスルホン酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、芳香族カルボン酸イオン、芳香族スルホン酸イオンが好ましい。

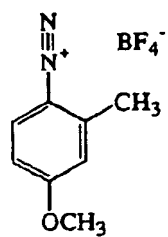
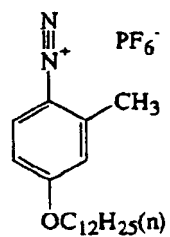
【0028】以下に、本発明の一般式(1)または(2)で表されるジアゾニウム塩の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

7

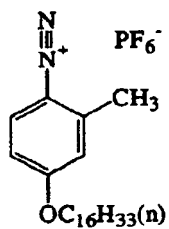
8

【0029】

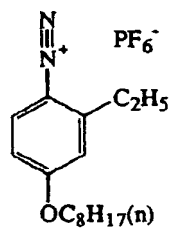
1-1

【化7】
1-2

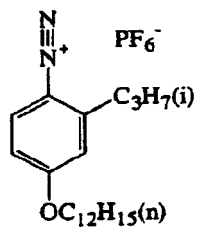
1-3



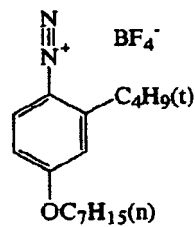
1-4



1-5



1-6



30

【0030】

【化8】

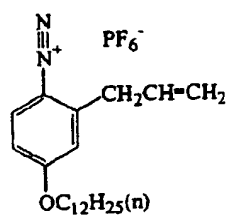
40

50

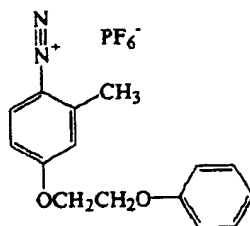
9

10

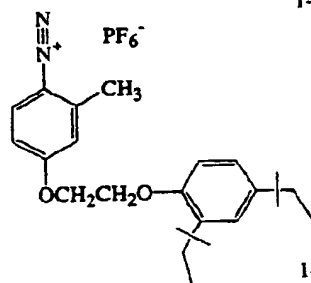
1-7



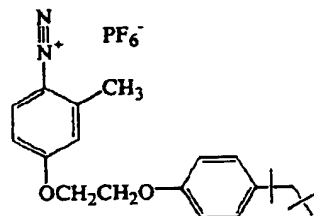
1-8



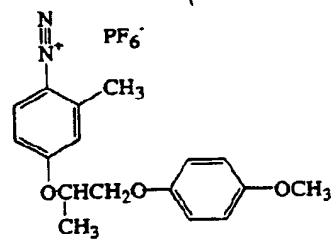
1-9



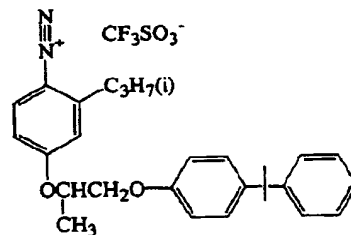
1-10



1-11



1-12



【 0 0 3 1 】

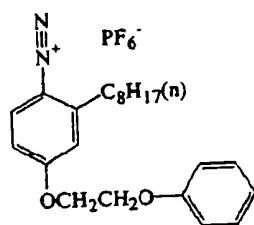
【化 9】

(7)

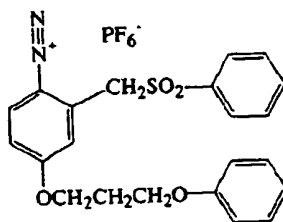
12

11

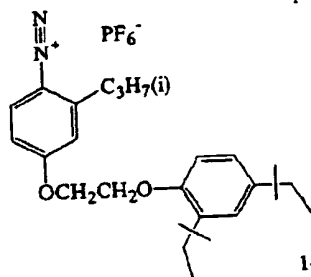
1-13



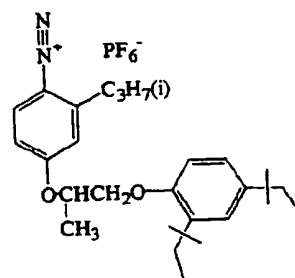
1-14



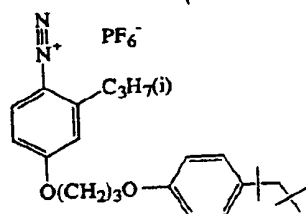
1-15



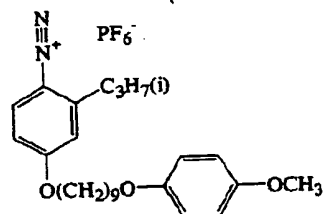
1-16



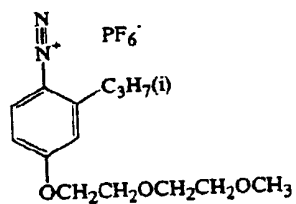
1-17



1-18



1-19

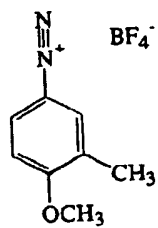


【 0 0 3 2 】

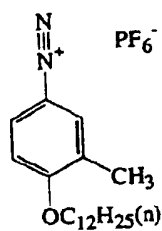
【 化 1 0 】

13

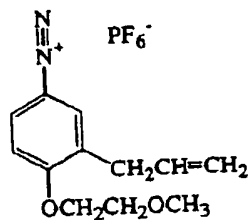
2-1



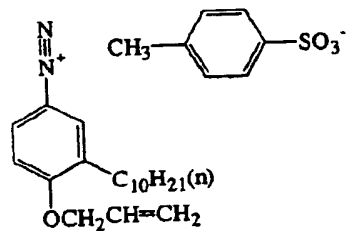
2-2



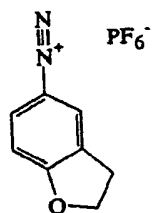
2-3



2-4

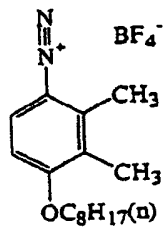
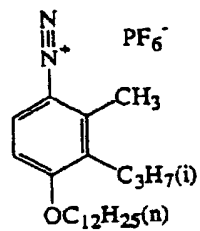


2-5

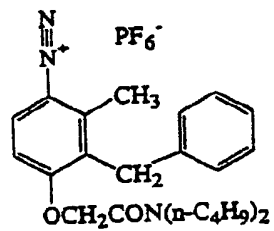


【 0 0 3 3 】

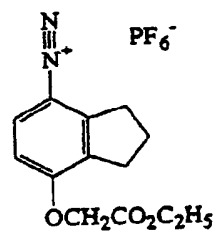
3-1

【化 1 1】
3-2

3-3



3-4

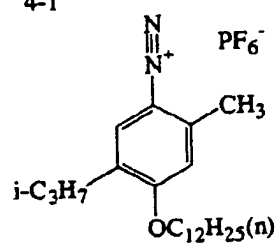


【 0 0 3 4 】

【化 1 2】

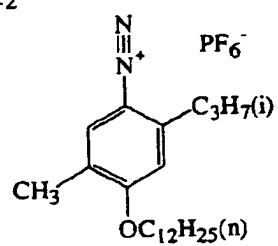
15

4-1

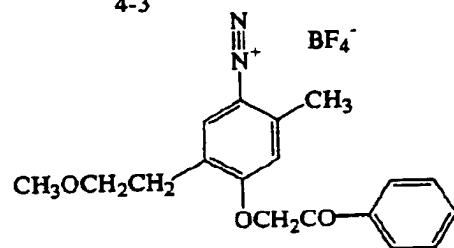


16

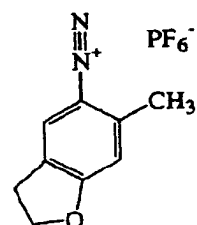
4-2



4-3



4-4



【 0 0 3 5 】

【 化 1 3 】

20

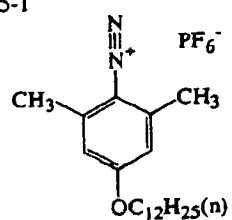
30

40

50

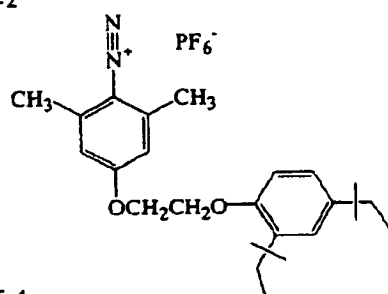
17

5-1

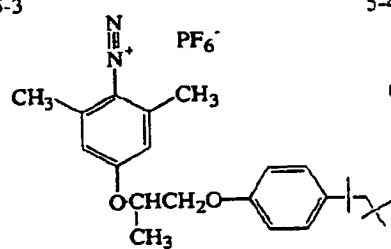


18

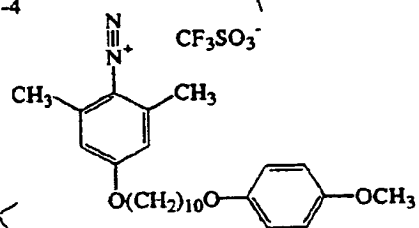
5-2



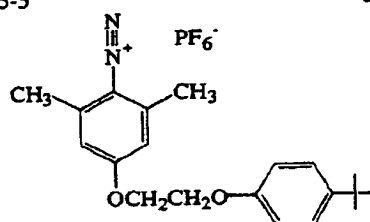
5-3



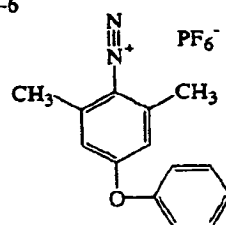
5-4



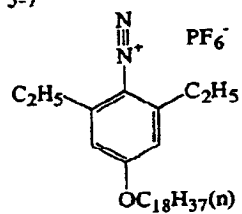
5-5



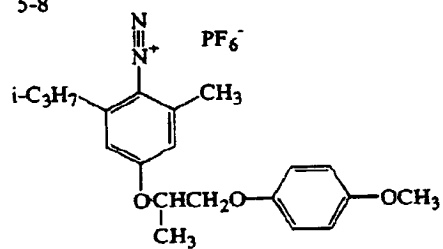
5-6



5-7



5-8

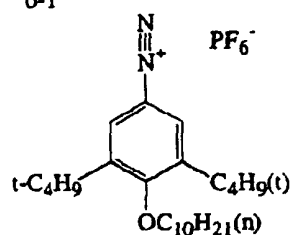


【 0 0 3 6 】

【 化 1 4 】

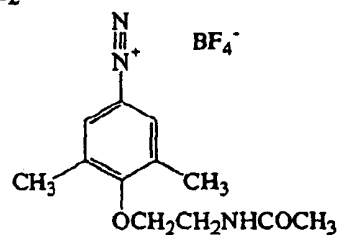
19

6-1

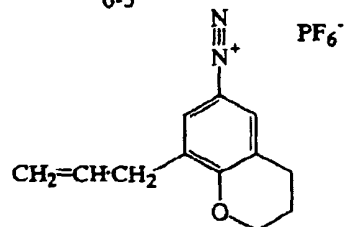


20

6-2

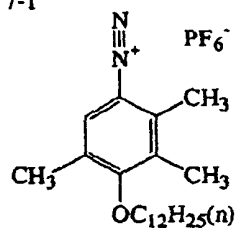
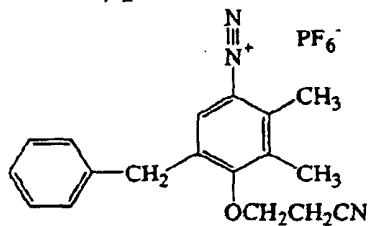


6-3

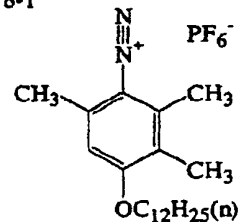


【0037】

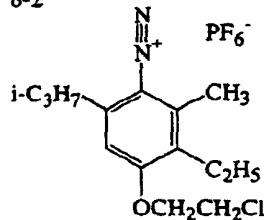
7-1

【化15】
7-2

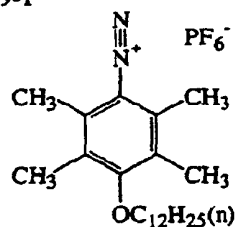
8-1



8-2



9-1



【0038】一般式(1)または(2)で表されるジアゾニウム塩は既知の方法で製造することが可能である。すなわち、対応するアニリンを酸性溶媒中、亜硝酸ナトリウム、ニトロシル硫酸、亜硝酸イソamil等を用いてジアゾ化することにより得られる。例として例示化合物1-2の合成例を以下に示す。

【0039】(合成例1) 例示化合物1-2の合成
2-メチル-4-ドデシルオキシアニリン25.2g、濃塩酸21.8ml、メタノール100mlの混合物を-5℃に冷却した。これに亜硝酸ナトリウム6.2g、水30mlの溶液を滴下し、0℃で30分間攪拌した。反応混合物にヘキサフルオロリン酸カリウム19.2

g、水200mlを添加し、10℃で30分間攪拌した。析出した結晶を濾集し、イソプロパノールで再結晶し、乾燥後、例示化合物1-2を23.7g得た。メタノール中の紫外吸収スペクトルは最大吸収波長 λ_{max} は316nm、分子吸光係数 ϵ は 2.48×10^4 であった。

【0040】一般式(1)または(2)で表されるジアゾニウム塩は油状物、結晶状態のいずれであってもよいが、取扱い性の点で常温で結晶状態のものが好ましい。一般式(1)または(2)で表されるジアゾニウム塩を乳化物とする場合、これを適当な高沸点溶剤(例えばリン酸トリクレジル、フタル酸ジオクチル)に溶かしたり、補助的に低沸点溶剤(例えば酢酸エチル)に溶かしてもよい。このためこれらの溶剤に対する適当な溶解度を有していることが好ましい。具体的には該溶剤に5%以上の溶解度を有していることが好ましく、水に対しての溶解度は1%以下であることが好ましい。これらの一般式(1)または(2)の化合物は単独で用いてもよいし、2種以上併用することもできる。また一般式(1)または(2)の化合物を感熱記録材料に用いる場合、感熱記録層中において0.02~5g/m²の範囲で用いることが好ましいが、発色濃度の点から0.1~4g/m²の範囲で用いることが特に好ましい。

【0041】上記ジアゾニウム塩の安定化のために塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化スズ等を用いて錯化合物を形成させてジアゾニウム塩の安定化を行なうこともできる。これらのジアゾニウム塩は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0042】本発明において使用できるカップリング成分としては、塩基性雰囲気でジアゾニウム塩とカップリングして色素を形成するものであればいずれの化合物も可能である。ハロゲン化銀写真感光材料の分野において知られているいわゆる4当量カプラーはすべて本発明のカップリング成分として使用可能であり、目的とする色相に応じて選択することが可能である。

【0043】例えば、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などがあり、具体例として下記のもの挙げられ本発明の目的に合致する範囲で使用される。

【0044】具体例を挙げると、レゾルシン、フロログルシン、2,3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸アニリド、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルアミド、5-アセト

アミド-1-ナフトール、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3,6-ジスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3,6-ジスルホン酸ジアニリド、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、5,5-ジメチル-1,3-シクロヘキサジオン、1,3-シクロペンタンジオン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニル)-1,3-シクロヘキサジオン、5-フェニル-4-メトキシカルボニル-1,3-シクロヘキサジオン、

【0045】5-(2,5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)-1,3-シクロヘキサジオン、1,3-ジシクロヘキシルバルビツール酸、1,3-ジ-n-ドデシルバルビツール酸、1-n-オクチル-3-n-オクタデシルバルビツール酸、1-フェニル-3-(2,5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)バルビツール酸、1,3-ビス(オクタデシルオキシカルボニルメチル)バルビツール酸、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、6-ヒドロキシ-4-メチル-3-シアノ-1-(2-エチルヘキシル)-2-ピリドン、2-[3-(α -(2,4-ジ-tert-アルミフェノキシ)ブタンアミド)ベンズアミド]フェノール、2,4-ビス-(ベンゾイルアセトアミノ)トルエン、1,3-ビス-(ビバロイルアセトアミノメチル)ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ビバロイルアセトアニリド、2-クロロ-5-(N-n-ブチルスルファモイル)-1-ビバロイルアセトアミドベンゼン、1-(2-エチルヘキシルオキシプロピル)-3-シアノ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(ドデシルオキシプロピル)-3-アセチル-4-メチル-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(4-n-オクチルオキシフェニル)-3-tert-ブチル-5-アミノピラゾール、トリフルオロアセトアニリド、4-ヒドロキシクマリン、ピラゾロ[1,5-a]ピリミジンジオン、3-エチル-6-エトキシウラルシ等がある。カプラーの詳細については、特開平4-201483号公報、特開平7-125446号公報、特開平7-96671号公報、特開平7-223367号公報、特開平7-223368号公報等に記載されている。

【0046】本発明の感熱記録材料において使用できるカップリング成分として特に好ましくは一般式(3)で

10

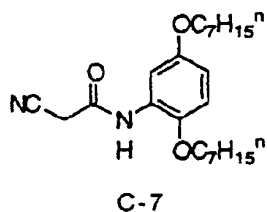
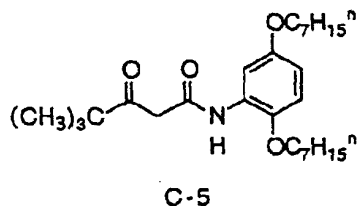
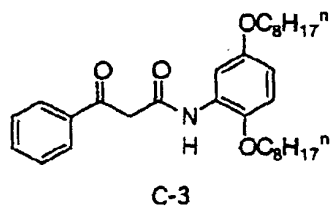
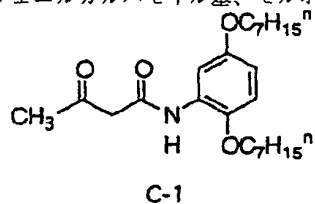
20

30

40

50

表される化合物である。次に一般式(3)で表されるカップリング成分について詳細に述べる。式中 E^1 、 E^2 で表される電子吸引性基は、Hammettの σ_p 値が正である置換基を表し、これらは同一であっても異なっているても良く、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、クロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、1-メチルシクロプロピルカルボニル基、1-エチルシクロプロピルカルボニル基、1-ベンジルシクロプロピルカルボニル基、ベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基、テノイル基等のアシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-メトキシエトキシカルボニル基、4-メトキシフェノキシカルボニル基等のオキシカルボニル基、カルバモイル基、N、N-ジメチルカルバモイル基、N、N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N-2, 4-ビス(ベンチルオキシ)フェニルカルバモイル基、N-2, 4-ビス(オクチルオキシ)フェニルカルバモイル基、モルホリノカ



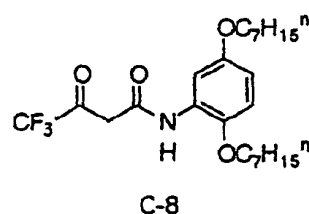
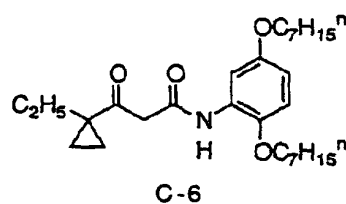
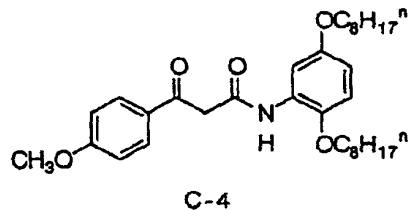
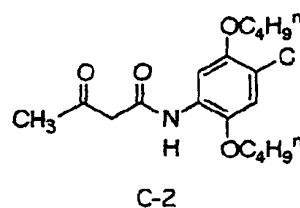
ルボニル基等のカルバモイル基、シアノ基、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等のスルホニル基、ジエチルホスホノ基等のホスホノ基、ベンゾオキサゾール-2-イル、ベンゾチアゾール-2-イル基、3, 4-ジヒドロキナゾリン-4-オン-2-イル基、3, 4-ジヒドロキナゾリン-4-スルホン-2-イル基等の複素環基が好ましい。

【0047】また、 E^1 、 E^2 で表される電子吸引性基は、両者が結合し環を形成してもよい。 E^1 、 E^2 で形成される環としては、5ないし6員の炭素環あるいは複素環が好ましい。

【0048】以下に、本発明の一般式(3)で表されるカップリング成分の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0049】

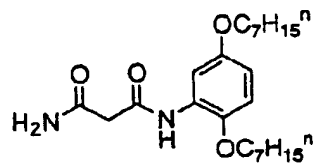
【化16】



【0050】

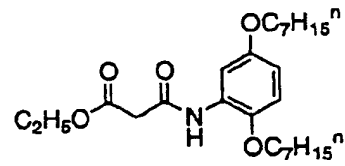
【化17】

25

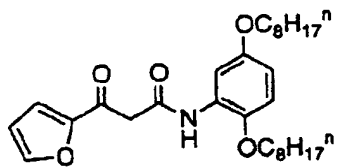


C-9

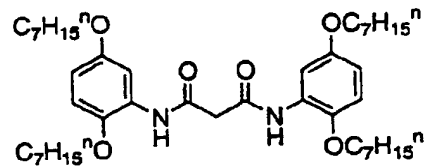
26



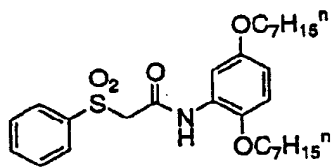
C-10



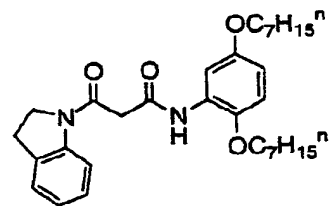
C-11



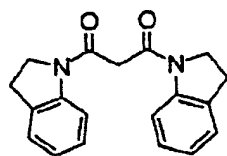
C-12



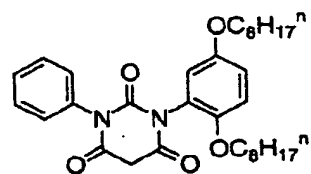
C-13



C-14



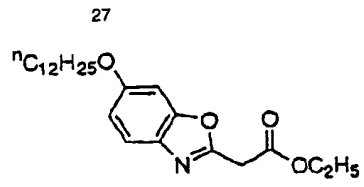
C-15



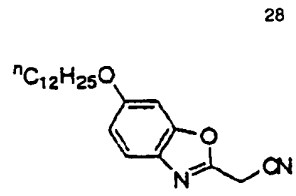
C-16

【 0 0 5 1 】

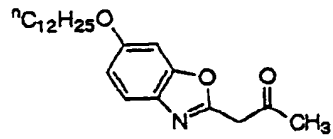
【 化 1 8 】



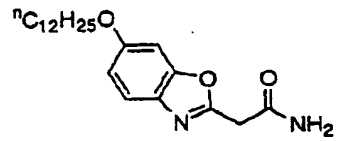
C-17



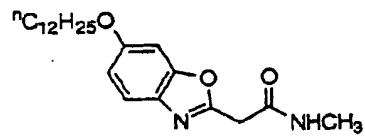
C-18



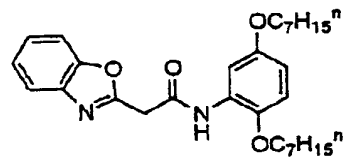
C-19



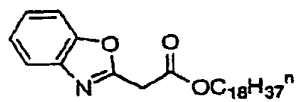
C-20



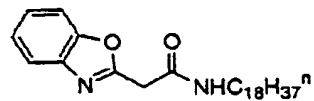
C-21



C-22



C-23

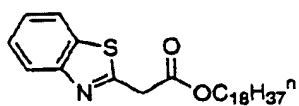


C-24

【 0 0 5 2 】

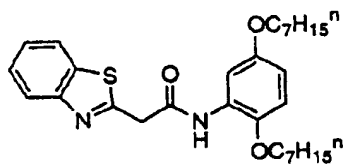
【 化 1 9 】

29

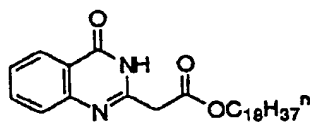


C-25

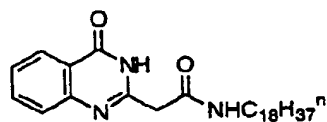
30



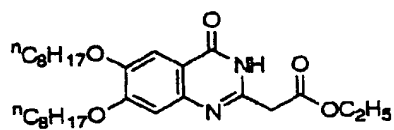
C-26



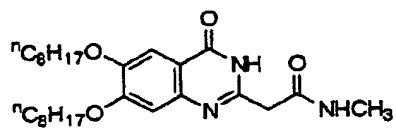
C-27



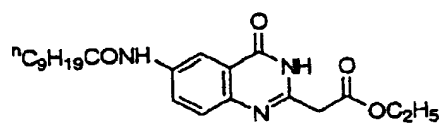
C-28



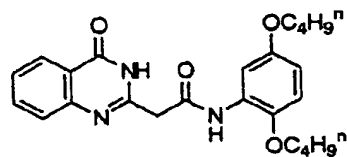
C-29



C-30



C-31



C-32

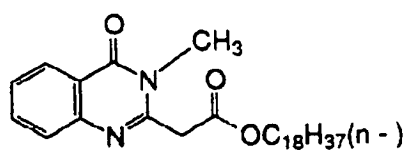
【 0 0 5 3 】

【 化 2 0 】

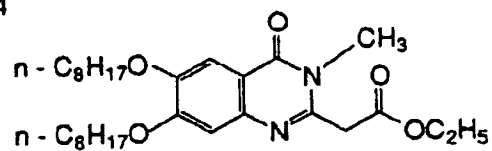
31

32

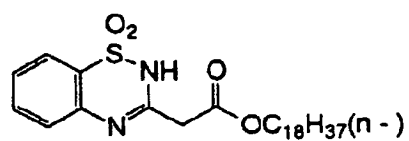
C-33



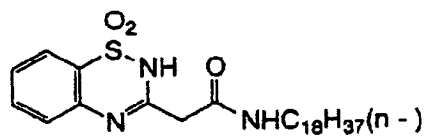
C-34



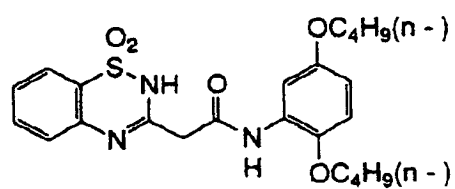
C-35



C-36



C-37



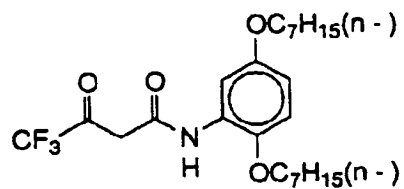
【0054】

【化21】

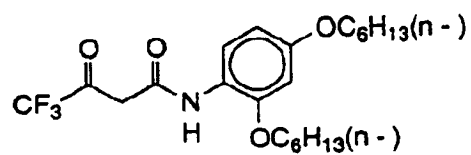
33

34

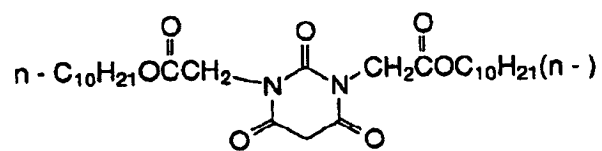
C-38



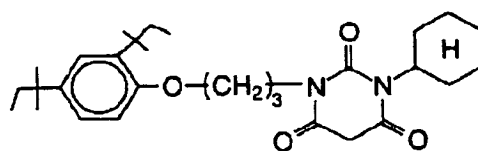
C-39



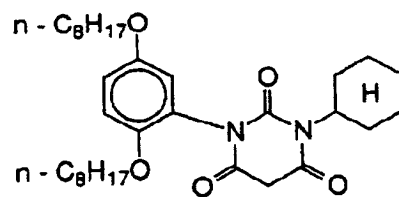
C-40



C-41



C-42



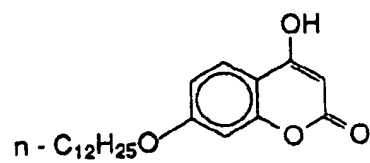
【0055】

40 【化22】

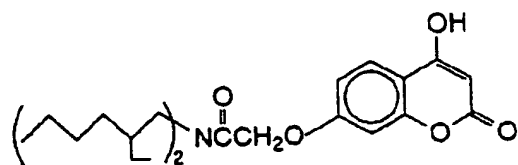
35

36

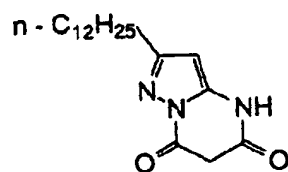
C-43



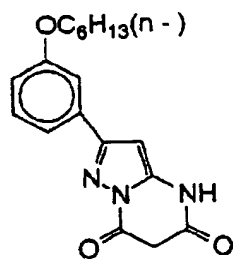
C-44



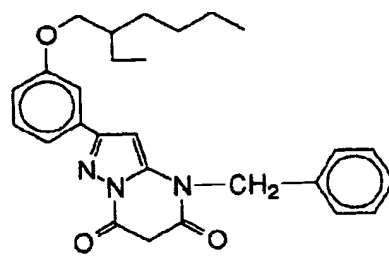
C-45



C-46



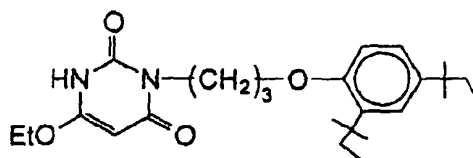
C-47



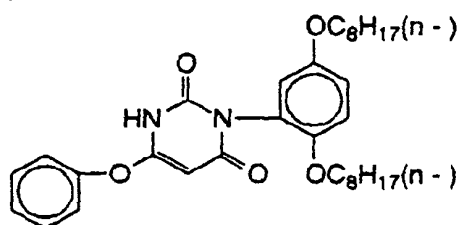
【0056】

40 【化23】

C-48



C-49



【0057】本発明の感熱記録材料においては、その使用前の生保存性を良好とするために、ジアゾニウム塩をマイクロカプセルに内包させることが好ましい。その形成方法は既に公知の方法を用いて行うことができる。マイクロカプセル壁を形成する高分子物質は常温では不透過性であり、加熱時に透過性となることが必要であり、特にガラス転移温度が60～200℃の範囲にあるものが好ましい。これらの例として、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレン・メタクリレート共重合体、スチレン・アクリレート共重合体およびこれらの混合系をあげることができる。

【0058】マイクロカプセルの形成法としては、界面重合法および内部重合法が適している。カプセル形成方法の詳細およびリアクタントの具体例については、米国特許第3,726,804号、同第3,796,669号等の明細書に記載がある。例えば、ポリウレア、ポリウレタンをカプセル壁材として用いる場合は、ポリイソシアネートおよびそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えばポリオール、ポリアミン）を水性媒体またはカプセル化すべき油性媒体中に混合し、水中でこれらを乳化分散し次に加温することにより油滴界面で高分子形成反応を起こしマイクロカプセル壁を形成する。なお上記第2物質の添加を省略した場合もポリウレアが生成する。本発明においては、マイクロカプセル壁を形成する高分子物質は、ポリウレタンやポリウレアの中から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。以下に、本発明におけるジアゾニウム塩含有マイクロカプセル（ポリウレア・ポリウレタン壁）の製造方法について

述べる。

【0059】まず、ジアゾニウム塩はマイクロカプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解または分散させる。この場合の有機溶媒としては、ハロゲン化炭化水素類、カルボン酸エステル類、カルボン酸アミド類、リン酸エステル類、炭酸エステル類、ケトン類、エーテル類アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、アルキル化ナフタレンの中から選択される少なくとも1種の溶媒が好ましい。芯溶媒中には、更に、多価イソシアネートが壁材として添加される（油相）。

【0060】一方、水相としては、ポリビニルアルコール、ゼラチンなどの水溶性高分子を溶解した水溶液を用意し、次いで前記油相を投入し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行う。このとき水溶性高分子は乳化分散の安定化剤として作用する。乳化分散を更に安定に行うために、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。

【0061】多価イソシアネートの使用量は、マイクロカプセルの平均粒径が0.3～12μmで、壁厚みが0.01～0.3μmとなるように決定される。分散粒子径は0.2～10μm程度が一般的である。乳化分散液中では、油相と水相の界面において多価イソシアネートの重合反応が生じてポリウレタン壁が形成される。

【0062】水相中にポリオールを添加しておけば、多価イソシアネートとポリオールが反応してポリウレタン壁を形成することもできる。反応速度を速めるために反応温度を高く保ち、あるいは適当な重合触媒を添加することが好ましい。多価イソシアネート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリ

アミン等については成書に詳しい(岩田敬治 編 ポリウレタンハンドブック日刊工業新聞社 (1987))。

【0063】前記のジアゾニウム塩化合物を溶解し、マイクロカプセルの芯を形成するときの疎水性有機溶媒としては、沸点100～300℃の有機溶媒が好ましく、具体的にはアルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、アルキルビフェニル、塩素化パラフィン、トリクレジルフォスフェート、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステル類、硫酸エステル類、スルホン酸エステル類などが挙げられる。これらは2種以上混合して用いてもよい。

【0064】マイクロカプセル化しようとするジアゾニウム塩のこれらの溶媒に対する溶解性が劣る場合には、用いようとするジアゾニウム塩の溶解性の高い低沸点溶媒を併用することもできる。具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトンなどが挙げられる。また低沸点溶媒のみをカプセルの芯に用いた場合には、マイクロカプセル化反応中に溶媒は蒸散し、カプセル壁とジアゾ化合物が一体となって存在する、いわゆるコアレスカプセルが形成される。

【0065】マイクロカプセル壁の原料として用いる多価イソシアネート化合物としては3官能以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアネート化合物を併用してもよい。具体的にはキシレンジイソシアネートおよびその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートおよびその水添物、イソホレンジイソシアネートなどのジイソシアネートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体(ビュレットあるいはイソシヌレット)の他、トリメチロールプロパンなどのポリオールとのアダクト体として多官能としたもの、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物などが挙げられる。

【0066】更に、ポリオール又はポリアミンを、芯となる疎水性溶媒中又は分散媒となる水溶性高分子溶液中に添加しておき、マイクロカプセル壁の原料の一つとして用いることもできる。これらのポリオール又はポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。

【0067】このようにして調製されたカプセルの油相を分散する水溶性高分子水溶液に用いる水溶性高分子は、乳化しようとする温度における水に対する溶解度が5以上の水溶性高分子が好ましく、その具体例としては、ポリビニルアルコールおよびその変成物、ポリアクリル酸アミドおよびその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレ

ン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビヤゴム、アルギン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0068】これらの水溶性高分子は、イソシアネート化合物との反応性がないか、低いことが好ましく、たとえばゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め変成するなどして反応性をなくしておくことが必要である。また、界面活性剤を添加する場合には、界面活性剤の添加量は、油相の重量に対して0.1%～5%、特に0.5%～2%であることが好ましい。

【0069】乳化は、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミルなど、公知の乳化装置を用いることができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために乳化物を30～70℃に加温することが行われる。また反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、充分な攪拌を行う等の必要がある。

【0070】また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加しても良い。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その終息をもっておよそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のジアゾニウム塩含有マイクロカプセルを得ることができる。

【0071】本発明の感熱記録材料においては、ジアゾニウム塩とカップリング成分とのカップリング反応を促進する目的で有機塩基を加える。これらの有機塩基は、単独で用いても2種以上併用して用いることもできる。塩基性物質としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、ホルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物が挙げられる。特公昭52-46806号公報、特開昭62-70082号公報、特開昭57-169745号公報、特開昭60-94381号公報、特開昭57-123086号公報、特開昭58-1347901号公報、特開昭60-49991号公報、特公平2-24916号公報、特公平2-28479号公報、特開昭60-165288号公報、特開昭57-185430号公報に記載のものを使用することができる。

【0072】これらの中でも、特に、N, N'-ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル]

ル] ビペラジン、N-3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルビペラジン、1, 4-ビス-[3-(N-メチルビペラジノ)-2-ヒドロキシ]プロピルオキシ|ベンゼンなどのビペラジン類、N-(3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシ)プロピルモルホリン、1, 4-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼンなどのモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ビペリジン、N-ドデシルビペリジンなどのビペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が好ましい。

【0073】本発明の感熱記録材料においては、ジアゾニウム塩1重量部に対するカップリング成分の使用量、ジアゾニウム塩1重量部に対する有機塩基の使用量は、いずれも0.1~30重量部であることが好ましい。本発明の感熱記録材料においては、上記した有機塩基の他にも、発色反応を促進させる目的で発色助剤を加えることができる。発色助剤とは、加熱記録時の発色濃度を高くする、もしくは最低発色温度を低くする物質があり、カップリング成分、有機塩基、もしくはジアゾニウム塩等の融解点を下げたり、マイクロカプセル壁の軟化点を低下せしめる作用により、ジアゾニウム塩とカップリング成分とが反応しやすい状況を作るためのものである。

【0074】本発明の感熱記録材料に使用することのできる発色助剤に含まれるものとして、例えば低エネルギーで迅速かつ完全に熱印画が行われるように、発色層中にフェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル、アミド、ウレイド、ウレタン、スルホンアミド化合物ヒドロキシ化合物、等が挙げられる。

【0075】本発明の感熱記録材料に使用することのできる発色助剤には熱融解性物質も含まれる。熱融解性物質は、常温では固体であって加熱により融解する融点50℃~150℃の物質であり、ジアゾニウム塩、カップリング成分、或いは有機塩基等を溶かす物質である。これらの化合物の具体例としては、カルボン酸アミド、N置換カルボン酸アミド、ケトン化合物、尿素化合物、エステル類等が挙げられる。

【0076】本発明の感熱記録材料においては、熱発色画像の光及び熱に対する堅牢性を向上させ、または、定着後の未印字部分の光による黄変を軽減する目的で、以下に示す公知の酸化防止剤等を用いることが好ましい。上記の酸化防止剤については、例えばヨーロッパ公開特許第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-4853

5号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、アメリカ特許第4814262号、アメリカ特許第4980275号等に記載されている。

【0077】本発明の感熱記録材料においては、更に感熱記録材料や感圧記録材料において既に用いられている公知の各種添加剤を用いることも有効である。これらの酸化防止剤の具体例としては、特開昭60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公報、同63-88380号公報、同63-088381号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-239282号公報、同4-291685号公報、同4-291684号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-1108437号公報、同5-170361号公報、特公昭48-043294号公報、同48-033212号公報等に記載されてる化合物を挙げることができる。

【0078】具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0079】これらの酸化防止剤の添加量は、ジアゾニウム塩1重量部に対して0.05~100重量部の割合であることが好ましく、特に0.2~30重量部であることが好ましい。上記した公知の酸化防止剤はジアゾニウム塩と共にマイクロカプセル中に含有させて用いることも、あるいはカップリング成分や有機塩基、その他の発色助剤と共に、固体分散物として、もしくは適当な乳

化助剤と共に乳化物にして用いることも、あるいはその両方の形態で用いることもできる。また酸化防止剤を単独または複数併用することができるのは勿論である。また、感熱記録層上に設けた保護層に添加させることもできる。

【0080】これらの酸化防止剤は同一層に添加しなくてもよい。更にこれらの酸化防止剤を組み合わせる複数用いる場合には、アニリン類、アルコキシベンゼン類、ヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、ハイドロキノン誘導体、りん化合物、硫黄化合物の様に構造的に分類し、互いに異なる構造のものを組み合わせてもよいし、同一のものを複数組み合わせることもできる。本発明に用いられるカップリング成分は、有機塩基、その他の発色助剤等とともに、サンドミル等により水溶性高分子とともに固体分散して用いることもできるが、水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤及び／又は水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合し、乳化分散物とすることが好ましい。乳化分散を容易にする観点から、界面活性剤を用いることが好ましい。

【0081】この場合に使用される有機溶剤は、例えば、特開平2-141279号公報に記載された高沸点オイルの中から適宜選択することができる。これらの中でもエステル類を使用することが、乳化分散物の乳化安定性の観点から好ましく、中でも、リン酸トリクレジルが特に好ましい。上記のオイル同士、又は他のオイルとの併用も可能である。

【0082】上記の有機溶剤に、更に低沸点の溶解助剤として補助溶剤を加えることもできる。このような補助溶剤として、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル及びメチレンクロライド等を特に好ましいものとして挙げることができる。場合により、高沸点オイルを含まず、低沸点補助溶剤のみを用いることもできる。

【0083】これらの成分を含有する油相と混合する水相に、保護コロイドとして含有させる水溶性高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができる。好ましい水溶性高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等を挙げることができる。

【0084】又水相に含有させる界面活性剤は、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等を挙げることができる。

【0085】本発明の感熱記録材料には、記録後の地肌部の黄着色を軽減する目的で光重合性組成物等に用いら

れる遊離基発生剤（光照射により遊離基を発生する化合物）を加えることができる。遊離基発生剤としては、芳香族ケトン類、キノン類、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、アゾ化合物、有機ジスルフィド類、アシルオキシムエステル類などが挙げられる。添加する量は、ジアゾニウム塩1重量部に対して、遊離基発生剤0.01～5重量部が好ましい。

【0086】また同様に黄着色を軽減する目的で、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物（以下、ビニルモノマーと呼ぶ）を用いることができる。ビニルモノマーとは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合（ビニル基、ビニリデン基等）を有する化合物であって、モノマーやプレポリマーの化学形態を持つものである。これらの例として、不飽和カルボン酸及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。ビニルモノマーはジアゾニウム塩1重量部に対して0.2～20重量部の割合で用いる。前記遊離基発生剤やビニルモノマーは、ジアゾニウム塩と共にマイクロカプセル中に含有して用いることもできる。

【0087】本発明の感熱記録材料においては以上の素材の他に酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することができる。

【0088】本発明の感熱記録材料は、ジアゾニウム塩を含有したマイクロカプセル、カップリング成分、有機塩基、その他の添加物を含有した塗布液を調製し、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等の塗布方法により塗布乾燥して、固型分2.5～30g/m²の感熱層が設けられる。本発明の感熱記録材料においては、マイクロカプセル、カップリング成分、有機塩基などが同一層に含まれていてもよいが、別層に含まれるような積層型の構成をとることもできる。また、支持体の上に特願昭59-177669号明細書等に記載されているような中間層を設けた後、感熱層を塗布することもできる。

【0089】本発明の感熱記録材料において使用されるバインダーとしては、公知の水溶性高分子化合物やラテックス類などを使用することができる。水溶性高分子化合物としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン誘導体、カゼイン、アラビアゴム、ゼラチン、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、エピクロルヒドリン変成ポリアミド、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド等及びこれらの変成物等が

挙げられ、ラテックス類としては、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等が挙げられる。

【0090】本発明の感熱記録材料に使用できる顔料としては、有機、無機を問わず公知のものを使用することができる。具体的には、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトボン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石こう、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等が挙げられる。

【0091】本発明の感熱記録材料においてはその必要に応じて、公知のワックス、帯電防止剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤、紫外線吸収剤及びその前駆体など各種添加剤を使用することができる。

【0092】本発明の感熱記録材料には必要に応じて感熱記録層の上に保護層を設けてもよい。保護層は必要に応じて二層以上積層してもよい。保護層に用いる材料としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子化合物、及びスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等のラテックス類が用いられる。保護層の水溶性高分子化合物を架橋して、より一層保存安定性を向上させることもでき、その架橋剤としては公知の架橋剤を使用することができる。具体的にはN-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアミドエピクロロヒドリンなどが挙げられる。保護層には、さらに公知の顔料、金属石鹸、ワックス、界面活性剤などを使用することもできる。保護層の塗布量は、 $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、さらには $0.5 \sim 2 \text{ g/m}^2$ が好ましい。またその膜厚は $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0093】本発明の感熱記録材料に使用される支持体としては、従来の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙などに用いられる紙支持体はいずれも使用するこ

とができる。具体的には、酸性紙、中性紙、コート紙、紙にポリエチレン等のプラスチックをラミネートしたプラスチックフィルムラミネート紙、合成紙、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のプラスチックフィルムなどが挙げられる。また支持体のカー尔バランスを補正するためあるいは裏面からの薬品等の浸入を防止するために、バックコート層を設けてもよく、このバックコート層は上記の保護層と同様にして設けることができる。更に裏面に接着剤層を介して剥離紙を組み合わせてラベルの形態にすることも可能である。

【0094】本発明の感熱記録材料においては、互いに発色色相の異なる感熱記録層を更に積層することにより、多色の感熱記録材料とすることができる。更に積層する感熱記録層としては、光分解性のジアゾニウム塩を含む感熱記録層が挙げられる。この多色の感熱記録材料（感光感熱記録材料）については、特開平4-135787号公報、同4-144784号公報、同4-144785号公報、同4-194842号公報、同4-247447号公報、同4-247448号公報、同4-340540号公報、同4-340541号公報、同5-34860号公報、特願平7-316280号明細書等に記載されている。層構成としては特に限定されるものではないが、特に感光波長が異なるジアゾニウム塩とそれぞれのジアゾニウム塩と熱時反応して異なった色相に発色するカプラーとを組み合わせた感熱記録層を多層に積層した多色感熱記録材料が好ましい。たとえば、支持体側から、本発明に係る最大吸収波長が 350 nm より短いジアゾニウム塩と該ジアゾニウム塩と熱時反応して呈色するカプラーとを含有する第1の感熱記録層（A層）、極大吸収波長 $360 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩と該ジアゾニウム塩と熱時反応して呈色するカプラーを含有する第2の感熱記録層（B層）、極大吸収波長 $400 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩と該ジアゾニウム塩と熱時反応して呈色するカプラーを含有する第3の感熱記録層（C層）とするものである。この例において、各感熱記録層の発色色相を減色混合における3原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選んでおけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【0095】フルカラー記録材料の場合の層構成は、イエロー、マゼンタ、シアンの各発色層はどのように積層してもよいが、色再現性の点で、支持体側から、イエロー、シアン、マゼンタまたはイエロー、マゼンタ、シアンの順に積層するのが好ましい。

【0096】この多色感熱記録材料の記録方法は、まず第3の感熱記録層（C層）を加熱し、該層に含まれるジアゾニウム塩とカプラーとを発色させる。次に $400 \pm 20 \text{ nm}$ の光を照射してC層中に含まれている未反応のジアゾニウム塩を分解させたのち、第2の感熱記録層（B層）が発色するに十分な熱を与え、該層に含まれているジアゾニウム塩とカプラーとを発色させる。このと

きC層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾニウム塩は分解しており、発色能力が失われているので発色しない。さらに $360 \pm 20 \text{ nm}$ の光を照射してB層に含まれているジアゾニウム塩を分解して、最後に第1の感熱記録層(A層)が発色する十分な熱を与えて発色させる。このときC層、B層の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾニウム塩は分解しており発色能力が失われているので発色しない。本発明の感熱記録材料は上記のような多色感熱記録材料とすることが好ましい。

【0097】多色感熱記録材料とした場合、感熱記録層相互の混色を防ぐため、中間層を設けることもできる。この中間層はゼラチン、フタル化ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性高分子化合物からなり、適宜各種添加剤を含んでいてもよい。

【0098】支持体上に光定着型感熱記録層を有する多色感熱記録材料の場合、必要によりさらにその上層に光透過率調整層もしくは保護層、または光透過率調整層および保護層を有することが望ましい。光透過率調整層については、特開平9-39395号公報、特開平9-39396号公報、特願平7-208386号明細書等に記載されている。

【0099】本発明において、光透過率調整層は、紫外線吸収剤の前駆体として機能する成分を含有しており、定着に必要な領域の波長の光照射前は紫外線吸収剤として機能しないので、光透過率が高く、光定着型感熱記録層を定着する際、定着に必要な領域の波長を十分に透過させ、また、可視光線の透過率も高く、感熱記録層の定着に支障は生じない。

【0100】この紫外線吸収剤の前駆体は、光定着型感熱記録層の光照射による定着に必要な領域の波長の光照射が終了した後、光または熱などで反応することにより紫外線吸収剤として機能するようになり、紫外線領域の波長の光は紫外線吸収剤によりその大部分が吸収され、透過率が低くなり、感熱記録材料の耐光性が向上するが、可視光線の吸収効果がないから、可視光線の透過率は実質的に変わらない。

【0101】光透過率調整層は光定着型感熱記録材料中に少なくとも1層設けることができ、最も望ましくは光定着型感熱記録層と保護層との間に形成するのがよいが、光透過率調整層を保護層と兼用するようにしてもよい。

【0102】本発明においては、上記感熱記録層上に最大吸収波長が異なるジアゾニウム塩と該ジアゾニウム塩と反応し呈色するカップリング成分とを各々含有する光定着型感熱記録層を2層設け、この層上に光透過率調整層、保護層を順次設けるのが望ましい。

【0103】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

【実施例1】

(ジアゾニウム塩含有マイクロカプセル液Aの調製) 酢酸エチル19部に表1に示すジアゾニウム塩(例示化合物1-2)2.8部、トリクレジルホスフェート10部を添加して均一に混合した。次いでこの混合液に壁材としてタケネートD110N(武田薬品工業株式会社製)7.6部を加え混合しI液を得た。次にフタル化ゼラチンの8%水溶液46部、水17.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの10%水溶液2部の混合液に上記I液を添加しホモジナイザーを使用して40℃、10000rpmで10分間乳分散した。得られた乳化物に水20部を加えて均一化した後、攪拌しながら40℃で3時間マイクロカプセル化反応をおこなわせてジアゾニウム塩含有マイクロカプセル液Aを得た。マイクロカプセルの平均粒径は $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であった。

(カップリング成分乳化液Bの調製) 酢酸エチル10.5部にカップリング成分(例示化合物C-16)3部、トリフェニルグアニジン4部、4-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシル8部、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン4部、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール8部、トリクレジルホスフェート0.48部、マレイン酸ジエチル0.24部を溶解しII液を得た。次に石灰処理ゼラチンの15%水溶液49部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの10%水溶液9.5部、水35部を40℃で均一に混合した中にII液を添加しホモジナイザーを使用して40℃、10000rpmで10分間乳分散した。得られた乳化物を40℃で2時間攪拌して酢酸エチルを除去後、水を添加して、カップリング成分乳化液Bを得た。

(感熱記録層塗布液Cの調製) ジアゾニウム塩含有マイクロカプセル液A3.6部、水3.3部、カップリング成分乳化液B9.5部を混合し、感熱記録層塗布液Cを得た。

(保護層塗布液Dの調製) ポリビニルアルコール(重合度1700、鹸化度88%)10%水溶液32部、水36部を均一に混合し保護層塗布液Dを得た。

(塗布) 上質紙にポリエチレンをラミネートした印画紙用支持体上にワイヤーバーで感熱記録層塗布液C、保護層塗布液Dの順に順次塗布したのち、50℃での乾燥を行ない、目的の感熱記録材料を得た。感熱記録層及び保護層の固形分としての塗布量は各々 8.0 g/m^2 、 1.2 g/m^2 であった。

【0104】(発色試験) 京セラ株式会社製サーマルヘッド(KST型)を用い、単位面積あたりの記録エネルギーが 50 mJ/mm^2 となるようにサーマルヘッドに対する印加電力およびパルス幅を決め、感熱記録材料に熱印画し画像を得たのち、発光中心波長 420 nm 、出力40Wの紫外線ランプを用いて、紫外光を10秒間全面照射した。このときの発色濃度および地肌濃度を測定

した。発色部の濃度は1.2以上が使用可能範囲であり、地肌部の濃度は0.1以下が使用可能範囲である。

(耐光性試験) 記録後の感熱記録材料を蛍光灯試験機を用い、30000ルクスで72時間照射した後、発色部及び地肌部の濃度を測定した。蛍光灯照射後の発色部の濃度の減少が少なく、地肌部の濃度の増加が少ない方が、耐光性に優れている。

(生保存性試験) 記録前の感熱記録材料を40℃、90%RHの条件下72時間強制保存した。強制保存後、上記発色試験を行ない、発色部、地肌部の濃度を測定した。強制保存後の発色部の濃度の減少が少なく、地肌部の濃度の増加が少ない方が、生保存性に優れている。

(光安定性試験) 記録前の感熱記録材料に発光中心波長365nm、出力40Wの紫外線ランプを用いて、紫外線を10秒間全面照射した。この試料を更に上記の発色試験と同様に熱印画し画像を得、このときの発色濃度を測定した。紫外線ランプ照射後の発色濃度の減少が少ない方が光安定性に優れている。

(濃度測定) 発色部、地肌部の濃度はMacbeth RD918を用い、Yポジションでの濃度を測定した。

【0105】〔実施例2〕ジアゾニウム塩として例示化合物1-9を用いた他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、評価した。

【0106】〔実施例3〕ジアゾニウム塩として例示化合物1-10を用いた他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、評価した。

【0107】〔実施例4〕ジアゾニウム塩として例示化合物1-7を用いた他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、評価した。

【0108】〔実施例5〕ジアゾニウム塩として例示化合物1-5を用いた他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、評価した。

【0109】〔実施例6〕ジアゾニウム塩として例示化合物1-15を用いた他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、評価した。

【0110】〔実施例7〕ジアゾニウム塩として例示化合物1-16を用いた他は実施例1と同様にして感熱記

録材料を作製し、評価した。

【0111】〔実施例8〕ジアゾニウム塩として例示化合物1-18を用いた他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、評価した。

【0112】〔実施例9〕ジアゾニウム塩として例示化合物5-1を用いた他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、評価した。

【0113】〔実施例10〕ジアゾニウム塩として例示化合物5-2を用いた他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、評価した。

【0114】〔実施例11〕ジアゾニウム塩として例示化合物5-3を用いた他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、評価した。

【0115】〔実施例12〕ジアゾニウム塩として例示化合物5-4を用いた他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、評価した。

【0116】〔実施例13〕カップリング成分として例示化合物C-40を用いた他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、評価した。

【0117】〔実施例14〕カップリング成分として例示化合物C-44を用いた他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、評価した。

【0118】〔実施例15〕カップリング成分として例示化合物C-46を用いた他は実施例2と同様にして感熱記録材料を作製し、評価した。

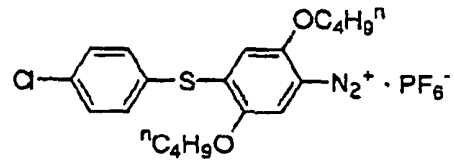
【0119】〔実施例16〕カップリング成分として例示化合物C-49を用いた他は実施例2と同様にして感熱記録材料を作製し、評価した。

【0120】〔比較例1〕下記ジアゾニウム塩B-1を用いた他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、評価した。

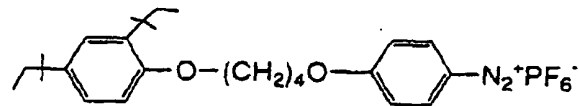
【0121】〔比較例2〕下記ジアゾニウム塩B-2を用いた他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、評価した。

【0122】

【化24】



B-1



B-2

【0123】結果を以下に示す。

【表1】

【0124】

| | | 773nm 塩 | カブリソ 成分 | 発色 濃度 | 耐光性 試験後 の発色 部濃度 | 生保存性 試験後 の発色部 濃度 | 地肌 部濃度 | 耐光性 試験後 の地肌 部濃度 | 生保存性 試験後 の地肌部 濃度 |
|-------------|----|------------|------------|----------|--------------------------|---------------------------|-----------|--------------------------|---------------------------|
| 実 施 例 | 1 | 1-2 | C-16 | 1.28 | 1.18 | 1.17 | 0.07 | 0.10 | 0.09 |
| | 2 | 1-9 | C-16 | 1.30 | 1.21 | 1.19 | 0.07 | 0.10 | 0.09 |
| | 3 | 1-10 | C-16 | 1.29 | 1.20 | 1.20 | 0.07 | 0.10 | 0.09 |
| | 4 | 1-7 | C-16 | 1.27 | 1.15 | 1.16 | 0.07 | 0.09 | 0.08 |
| | 5 | 1-5 | C-16 | 1.24 | 1.20 | 1.18 | 0.07 | 0.09 | 0.09 |
| | 6 | 1-15 | C-16 | 1.27 | 1.20 | 1.19 | 0.07 | 0.10 | 0.09 |
| | 7 | 1-16 | C-16 | 1.28 | 1.22 | 1.21 | 0.07 | 0.09 | 0.09 |
| | 8 | 1-18 | C-16 | 1.26 | 1.24 | 1.22 | 0.07 | 0.10 | 0.09 |
| | 9 | 5-1 | C-16 | 1.25 | 1.21 | 1.20 | 0.07 | 0.09 | 0.08 |
| | 10 | 5-2 | C-16 | 1.29 | 1.25 | 1.23 | 0.07 | 0.09 | 0.08 |
| | 11 | 5-3 | C-16 | 1.28 | 1.26 | 1.26 | 0.07 | 0.09 | 0.08 |
| | 12 | 5-4 | C-16 | 1.27 | 1.23 | 1.22 | 0.07 | 0.10 | 0.08 |
| | 13 | 1-2 | C-40 | 1.30 | 1.21 | 1.21 | 0.07 | 0.10 | 0.09 |
| | 14 | 1-2 | C-44 | 1.32 | 1.20 | 1.22 | 0.07 | 0.10 | 0.10 |
| | 15 | 1-9 | C-46 | 1.27 | 1.20 | 1.22 | 0.07 | 0.09 | 0.10 |
| | 16 | 1-9 | C-49 | 1.28 | 1.21 | 1.23 | 0.07 | 0.09 | 0.09 |
| 比 較 例 | 1 | B-1 | C-16 | 1.01 | 0.67 | 0.71 | 0.08 | 0.15 | 0.11 |
| | 2 | B-2 | C-16 | 1.19 | 1.05 | 0.91 | 0.07 | 0.10 | 0.10 |

【0125】

【表2】

| | アゾニウム 塩 | カザンブ 成分 | 光分解性 試験前の 発色濃度 | 光分解性 試験後の 発色濃度 |
|-------|------------|------------|----------------------|----------------------|
| 実施例 1 | 1-2 | C-16 | 1.28 | 1.28 |
| 2 | 1-9 | C-16 | 1.30 | 1.30 |
| 3 | 1-10 | C-16 | 1.29 | 1.29 |
| 4 | 1-7 | C-16 | 1.27 | 1.27 |
| 5 | 1-5 | C-16 | 1.24 | 1.24 |
| 6 | 1-15 | C-16 | 1.27 | 1.27 |
| 7 | 1-16 | C-16 | 1.28 | 1.28 |
| 8 | 1-18 | C-16 | 1.26 | 1.26 |
| 9 | 5-1 | C-16 | 1.25 | 1.25 |
| 10 | 5-2 | C-16 | 1.29 | 1.29 |
| 11 | 5-3 | C-16 | 1.28 | 1.28 |
| 12 | 5-4 | C-16 | 1.27 | 1.27 |
| 13 | 1-2 | C-40 | 1.30 | 1.30 |
| 14 | 1-2 | C-44 | 1.32 | 1.32 |
| 15 | 1-9 | C-46 | 1.27 | 1.27 |
| 16 | 1-9 | C-49 | 1.28 | 1.28 |
| 比較例 1 | B-1 | C-16 | 1.01 | 0.08 |
| 2 | B-2 | C-16 | 1.19 | 1.19 |

【0126】以上の実施例・比較例から、本発明の感熱記録材料は、発色画像の発色濃度が高く、耐光性・生保存性に優れていることが分かる。これに対し、既存のジアゾニウム塩を用いた従来の感熱記録材料（比較例1、比較例2）は、本発明の感熱記録材料に比べて発色画像の発色濃度が低く、特に、耐光性・生保存性に劣っていることが分かる。

【0127】

【発明の効果】本発明の感熱記録材料は、得られる発色画像の発色濃度が極めて高く、かつ、得られた画像が堅牢である。さらに、本発明の感熱記録材料は使用前の熱および光に対する保存安定性に優れる。